

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-231346

(43) 公開日 平成4年(1992)8月20日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 3/23		6971-4G		
3/16		6971-4G		
H 0 1 M 6/18	A	7308-4K		

審査請求 未請求 請求項の数44(全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平3-219413	(71) 出願人	591189694 エバレディ バッテリー カンパニー インコーポレーテッド EVEREADY BATTERY COMPANY INCORPORATED アメリカ合衆国ミズーリ州 63164 セント ルイス チェッカーボード スクエア (番地なし)
(22) 出願日	平成3年(1991)5月23日	(72) 発明者	ジエームズ アール アクリツジ アメリカ合衆国オハイオ州 44130-5605 ミドルバーグ ハイッ ウーリン ドライブ 14240
(31) 優先権主張番号	5 8 4 5 5 3	(74) 代理人	弁理士 斉藤 武彦 (外2名)
(32) 優先日	1990年9月18日		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 網目形成成分及び網目修飾成分としての  $\text{Li}_3\text{P}\Delta\text{O}_4$  及び  $\text{LiP}\Delta\text{O}_3$  を基礎とするガラス質組成物

(57) 【要約】

【目的】 吸湿性が小さく取扱いが容易な前駆物質から得られる、小型電池やマイクロ電池の固体状電解質として有用な、ガラス質固体組成物の提供。

【構成】 網目形成成分及び/または網目修飾成分として  $\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、または  $\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7$  を含有する25℃でガラス質固体の組成物、その前駆物質混合物、該混合物から該組成物の製造、及び該組成物を固体状電解質として用いる電気化学電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 網目形成成分及び／または網目修飾成分として $\text{Li}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{PO}_4$ 、または $\text{Li}_2\text{PO}_3$ を含有する25℃でガラス質固体の組成物。

【請求項2】 網目修飾成分として $\text{Li}_2\text{S}$ をさらに含有する請求項1の組成物。

【請求項3】 網目形成成分として $\text{P}_2\text{S}_5$ をさらに含有する請求項1の組成物。

【請求項4】 網目形成成分として $\text{P}_2\text{S}_5$ をさらに含有する請求項2の組成物。

【請求項5】 網目ドバントをさらに含有する請求項1の組成物。

【請求項6】 網目ドバントをさらに含有する請求項3\*

$$\times \text{Li}_2\text{S}, \quad y \text{P}_2\text{S}_5, \quad z \text{Li X}$$

(式中、Aは $\text{Li}_2\text{PO}_4$ 、または $\text{Li}_2\text{PO}_3$ であり、Xはハロゲンであり、xは0以上で0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、x+yは0より大きく1より小さい実数であり、zは0.55以上で1.2以下の実数である)に相当する先※

【請求項13】 先駆物質混合物が式

- |    |                              |                               |                                 |                      |
|----|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| a. | 0.66 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 | 0.26 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 | 0.08 $\text{Li}_2\text{PO}_4$ 、 | 0.57 $\text{Li X}$ 。 |
| b. | 0.61 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 | 0.31 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 | 0.08 $\text{Li}_2\text{PO}_4$ 、 | 0.62 $\text{Li X}$ 。 |
| c. | 0.67 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 | 0.28 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 | 0.05 $\text{Li}_2\text{PO}_4$ 、 | 0.65 $\text{Li X}$ 。 |
| d. | 0.14 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 | 0.23 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 | 0.63 $\text{Li}_2\text{PO}_4$ 、 | 0.96 $\text{Li X}$ 。 |
| e. | 0.25 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 | 0.25 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 | 0.50 $\text{Li}_2\text{PO}_4$ 、 | 1.0 $\text{Li X}$ 。  |
| f. | 0 $\text{Li}_2\text{S}$ 、    | 0.20 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 | 0.80 $\text{Li}_2\text{PO}_4$ 、 | 1.2 $\text{Li X}$ 。  |
| g. | 0.61 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 | 0.31 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 | 0.08 $\text{Li}_2\text{PO}_3$ 、 | 0.62 $\text{Li X}$ 。 |
| h. | 0.57 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 | 0.29 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 | 0.14 $\text{Li}_2\text{PO}_3$ 、 | 0.57 $\text{Li X}$ 。 |
| i. | 0.65 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 | 0.31 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 | 0.04 $\text{Li}_2\text{PO}_3$ 、 | 0.58 $\text{Li X}$ 。 |
| j. | 0.50 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 | 0.17 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 | 0.33 $\text{Li}_2\text{PO}_3$ 、 | 0.58 $\text{Li X}$ 。 |

から選ばれる請求項12の組成物。

【請求項14】 活性アノード物質、活性なカソード物質及び電解質として25℃でガラス質固体の組成物を用いる電気化学電池であって、ガラス質固体組成物が網目ドバント、及び網目形成成分及び／または網目修飾成分として $\text{Li}_2\text{PO}_4$ 、または $\text{Li}_2\text{PO}_3$ を含有する電気化学電池。

【請求項15】 活性アノード物質がリチウム、銀、ナトリウム、カリウム及びルビジウムよりなる群から選ばれる請求項14の電気化学電池。

【請求項16】 アノードがリチウム箔またはリチウム粉末である請求項15の電気化学電池。

【請求項17】 活性カソード物質が $\text{TiS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 、 $\text{MoS}_3$ 、 $\text{TiS}_2 + \text{MoS}_3$ 、ポリ(N-ビニルピロリドン) (PVP) + ヨウ素、PVP★  
 $\times \text{Li}_2\text{S}, \quad y \text{P}_2\text{S}_5, \quad z \text{Li X}$

(式中、Aは $\text{Li}_2\text{PO}_4$ 、または $\text{Li}_2\text{PO}_3$ であり、Xはハロゲンであり、xは0以上で0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、zは0.55以上で1.2以下の実数である)に相当する先

\*の組成物。

【請求項7】 網目ドバントをさらに含有する請求項4の組成物。

【請求項8】 網目ドバントが $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 及び $\text{LiF}$ よりなる群から選ばれる請求項5の組成物。

【請求項9】 網目ドバントが $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 及び $\text{LiF}$ よりなる群から選ばれる請求項6の組成物。

10 【請求項10】 網目ドバントが $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 及び $\text{LiF}$ よりなる群から選ばれる請求項7の組成物。

【請求項11】 式

$$(1-x-y) A, \quad z \text{Li X}$$

※駆物質混合物。

【請求項12】 請求項11の先駆物質混合物からガラス形成条件下で生成する25℃でガラス質固体の組成物。

【請求項13】 先駆物質混合物が式

★+ヨウ素+ $\text{TiS}_2$ 、ハロゲンとの有機電荷移動錯体、及び $\text{MnO}_2$ から選ばれる請求項14の電気化学電池。

【請求項18】 活性アノード物質がリチウムであり、カソードが $\text{TiS}_2$ 、導電剤、及びある量の電解質として用いられるガラス質固体組成物の混合物である請求項17の電気化学電池。

【請求項19】 アノードがリチウム箔またはリチウム粉末である請求項18の電気化学電池。

【請求項20】 ガラス質組成物の網目修飾成分として $\text{Li}_2\text{S}$ を用いる請求項14の電気化学電池。

【請求項21】 ガラス質組成物の網目形成成分として $\text{P}_2\text{S}_5$ を用いる請求項14の電気化学電池。

【請求項22】 ガラス質組成物の網目形成成分として $\text{P}_2\text{S}_5$ を用いる請求項20の電気化学電池。

【請求項23】 ガラス質組成物が式

$$(1-x-y) A, \quad z \text{Li X}$$

x+yは0より大きく1より小さい実数であり、zは0.55以上で1.2以下の実数である)に相当する先駆物質混合物に相当する前駆物質混合物からガラス形成

3

条件下で生成する請求項14の電気化学電池。

【請求項24】 電池が100ミクロンより小さい厚さのマイクロ電池である請求項23の電気化学電池。

【請求項25】 基体上に支持されたスパッターした金属箔接点、該金属フィルム接点と接触させたスパッターしたフィルムカソード層、該カソード及び接点上にスパッターした電解質層、及び該電解質層上に付着させた蒸着アノード層及び別個の金属フィルム接点よりなる請求\*

$0.1xS$ 、 $0.20P_2S_5$ 、 $0.80Li_2PO_4$ 、 $1.2LiI$

に相当する前駆物質混合物からガラス形成条件下で生成する請求項26の電気化学電池。

【請求項28】 動力源として請求項26のマイクロ電池を用いるデバイス。

【請求項29】 動力源として請求項27のマイクロ電池を用いるデバイス。

【請求項30】 網目形成成分、網目修飾成分及び網目※

$xLi_2S$ 、 $yP_2S_5$ 、 $(1-x-y)A$ 、 $zLiX$

(式中、Aは $Li_3PO_4$ または $LiPO_3$ であり、Xはハロゲンであり、xは0以上で0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、 $x+y$ は0より大きく1より小さい実数であり、zは★

- $0.66Li_2S$ 、 $0.26P_2S_5$ 、 $0.08Li_3PO_4$ 、 $0.57LiX$ 。
- $0.61Li_2S$ 、 $0.31P_2S_5$ 、 $0.08Li_3PO_4$ 、 $0.62LiX$ 。
- $0.57Li_2S$ 、 $0.28P_2S_5$ 、 $0.05Li_3PO_4$ 、 $0.65LiX$ 。
- $0.14Li_2S$ 、 $0.23P_2S_5$ 、 $0.63Li_3PO_4$ 、 $0.96LiX$ 。
- $0.25Li_2S$ 、 $0.25P_2S_5$ 、 $0.50Li_3PO_4$ 、 $1.0LiX$ 。
- $0Li_2S$ 、 $0.20P_2S_5$ 、 $0.80Li_3PO_4$ 、 $1.2LiX$ 。
- $0.61Li_2S$ 、 $0.31P_2S_5$ 、 $0.08LiPO_3$ 、 $0.62LiX$ 。
- $0.57Li_2S$ 、 $0.29P_2S_5$ 、 $0.14LiPO_3$ 、 $0.57LiX$ 。
- $0.65Li_2S$ 、 $0.31P_2S_5$ 、 $0.04LiPO_3$ 、 $0.58LiX$ 。
- $0.50Li_2S$ 、 $0.17P_2S_5$ 、 $0.33LiPO_3$ 、 $0.58LiX$ 。

から選ばれる請求項31の方法。

【請求項33】 網目形成成分及び/または網目修飾成分として $Li_3PO_4$ または $LiPO_3$ を含有する標的組成物をスパッターすることを特徴とするガラス質固体フィルムを製造する方法。

【請求項34】 ガラス質固体のための網目修飾成分として $Li_2S$ を用いる請求項33の方法。

【請求項35】 ガラス質固体のための網目形成成分として $P_2S_5$ を用いる請求項33の方法。

【請求項36】 ガラス質固体のための網目形成成分として $P_2S_5$ を用いる請求項34の方法。

【請求項37】 ガラス質固体質さらに網目ドバントによって構成される請求項33の方法。

【請求項38】 ガラス質固体がさらに網目ドバントに☆

$xLi_2S$ 、 $yP_2S_5$ 、 $(1-x-y)Li_3PO_4$ 、 $zLiX$

(式中、Xはハロゲンであり、xは0以上0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、zは0.55以上1.2以下の実数であり、及

\*項24の電気化学電池。

【請求項26】 電解質層上に保護層を付着させ、アノード層を保護層と接触して蒸着した請求項25の電気化学電池。

【請求項27】 接点がクロムであり、カソードが活性物質としての $TiS_2$ から構成され、アノードが活性物質としてのリチウム金属から構成され、保護層が $LiI$ から構成され、及び電解質が式

10※ドバントの粉末の前駆体混合物を混合物を溶融するに十分な温度に加熱し、ついで溶融混合物を25℃に冷却することよりなるガラス質固体組成物を製造する方法であって、網目形成成分及び/または網目修飾成分として $Li_3PO_4$ または $LiPO_3$ を用いる方法。

【請求項31】 前駆物質混合物が式

(1-x-y)A、 $zLiX$  (★0.55以上で1.2以下の実数である)に相当する請求項30の方法。

【請求項32】 前駆物質混合物が式

☆よって構成される請求項35の方法。

【請求項39】 ガラス質固体がさらに網目ドバントによって構成される請求項36の方法。

【請求項40】 網目ドバントが $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $LiI$ 及び $LiF$ よりなる群から選ばれる請求項37の方法。

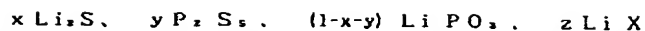
【請求項41】 網目ドバントが $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $LiI$ 及び $LiF$ よりなる群から選ばれる請求項38の方法。

【請求項42】 網目ドバントが $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $LiI$ 及び $LiF$ よりなる群から選ばれる請求項39の方法。

【請求項43】 式

びそこにおいてyは0.2x+0.2より小さいかまたはzは1.75(1-x+y)より大きい)に相当するガラス質組成物。

## 【請求項44】 式



(式中、Xはハロゲンであり、xは0以上0.68以下の実数であり、yは0.15以上0.33以下の実数であり、zは0.55以上1.2以下の実数であり、及びyはx-0.33より小さいかまたはzは1.75(1-x+y)より大きい)に相当するガラス質組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はガラス質組成物及び固体電解質としてのそれらの使用に関する。

## 【0002】

【発明の背景】室温で固体で、電気絶縁性で(electrically insulative)、イオン伝導性である(ionically conductive)組成物は固体電解質として用いることができる。これらの電解質は液体電解質が不利である電池に望ましい。このような電池の例は長期貯蔵され、液体電解質を扱い難い小型電池である。別の例を固体状マイクロ電池の製造にみることができる。

【0003】固体電解質は液体電解質より低い導電率しか示さないが、低い電流で動作するデバイス(機器、装置)や回路で用いることができる。

【0004】固体電解質の例は金属塩及びガラス質固体組成物である。金属塩固体電解質の例は式:  $\text{AgI-MCN-AgCN}$  (式中、Mはカリウム、ルビジウム、セシウムまたはそれらの混合物である)で示される化合物を包含する。

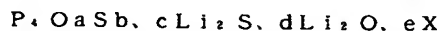
【0005】ガラス質固体組成物、もしくはガラス類、は一般に網目形成成分(network former)、網目修飾成分(network modifier)及び網目ドパント(network dopant)より構成される。網目形成成分は不規則構造の巨大分子網状構造を提供する。網目修飾成分は網目形成成分の巨大分子網状構造中に移入するイオン化合物である。網目ドパントは網目構造に移動性カチオンを提供する。典型的にはこれらのガラス前駆物質は、粉末形態で、一緒にし、それらがすべて溶融するように十分加熱し、ついで冷却してガラス質固体を生成させる。酸化リン-硫\*



(式中、Aは $\text{Li}_3\text{PO}_4$ または $\text{LiPO}_3$ であり、Xはハロゲン、すなわちI、Br、ClもしくはFであり、xは0以上0.68以下の実数であり、yは0.15以上0.33以下の実数であり、x+yは0より大きく1より小さい実数であり、zは0.55以上で1.2以下の実数である)に相当する混合物に関する。

【0012】さらに別の面によると、本発明は上述の前駆物質混合物からガラス形成条件下で生成させた25℃でガラス質固体の組成物に関する。さらに別の面によると、本発明は活性アノード物質、活性カソード物質及び

\*化リン網目形成成分を用いるガラス質固体組成物の例は式



(式中、XはLiBr、LiCl、LiF、LiI、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_3$ 及び $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ よりなる群から選ばれるドパントであり; aは10-bで表され、bは0より大で10より小であり(ただし、bが6の場合、aは3になることができる); c及びdは0~約4であって、c及びdが共に0より大である場合にはd=4-cであり、cもしくはdが0の場合、それぞれdもしくはcは0より大であり; eは0~約7である)に相当する。

【0006】網目形成成分は $\text{P}_4\text{O}_{10}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{P}_4\text{O}_6$ 、 $\text{S}_2$ 、 $\text{P}_4\text{O}_7$ 、 $\text{S}_3$ 、 $\text{P}_4\text{O}_8$ 、 $\text{S}_4$ 、 $\text{P}_4\text{O}_9$ 、 $\text{S}_5$ 、 $\text{P}_4\text{O}_{10}$ 、 $\text{S}_6$ 、 $\text{P}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{S}_7$ 、 $\text{P}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{S}_8$ 及び $\text{P}_4\text{O}_{13}$ から選ばれ、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を $\text{P}_2\text{S}_5$ と混合し加熱することにより生成する。網目修飾成分は $\text{Li}_2\text{S}$ 及び $\text{Li}_2\text{O}$ から選ばれる。

【0007】これらの電解質は望ましい導電率を示すが、 $\text{Li}_2\text{O}$ 及び $\text{P}_2\text{O}_5$ が非常に吸湿性があるので、上記化合物からガラス質固体を得ることは困難である。従ってこのような化合物の使用は抑制される。

【0008】取扱いが容易な原料物質を用いて製造でき、許容し得る特定の導電率を示す新規なガラス質固体組成物があれば望ましい。

## 【0009】

【発明の概要】本発明は網目形成成分及び/または網目修飾成分として $\text{Li}_3\text{PO}_4$ または $\text{LiPO}_3$ を含有する25℃でガラス質固体の組成物に関する。

【0010】別の面において、本発明は硫化リン、網目形成成分としての $\text{Li}_3\text{PO}_4$ もしくは $\text{LiPO}_3$ 、任意的網目修飾成分としての $\text{Li}_2\text{S}$ 、及び網目ドパントとしてのLiI、LiBr、LiCl及びLiFよりなる群から選ばれる成分からガラス形成条件下に生成させたガラス質生成物よりなる25℃でガラス質固体の組成物に関する。

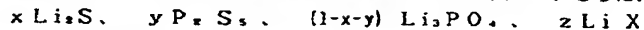
【0011】別の面によると、本発明は式、



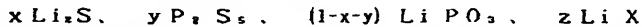
固体電解質としての上述のガラス質固体組成物を用いる電気化学電池に関する。さらに別の面によると、本発明は100ミクロンより薄い厚さのマイクロ電池に関する。マイクロ電池は基体上に支持されたスパッターした金属箔接点、該金属フィルム接点と接触させたスパッターしたフィルムカソード層、該カソード及び接点上にスパッターした上記ガラス質固体組成物のフィルム、及び該電解質層上に付着させた蒸着アノード層及び別個の金属フィルム接点より構成される。

【0013】また、本発明はガラス質固体組成物を製造

する方法に関する。この方法は網目形成成分、網目修飾成分及び網目ドバントの混合物を該混合物を溶融するに十分な温度に加熱することよりなる。ついでこの溶融混



(式中、Xはハロゲンであり、xは0以上0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、zは0.55以上で1.2以下の実数であり、及びそこにおいてyは0.2x+0.2より小さいかま



(式中、Xはハロゲンであり、xは0以上0.68以下の実数であり、yは0.15以上0.33以下の実数であり、zは0.55以上1.2以下の実数であり、及びyはx-0.33より小さいかまたはzは1.75(1-x+y)より大きい)に相当するガラス質組成物に関する。本発明のガラス質固体組成物においては網目形成成分のソース(sources)としてオルトリン酸リチウム $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 及びメタリン酸リチウム $\text{LiPO}_3$ 、及び任意的な網目修飾成分を用いることにより、従来の組成物で用いられていた網目形成成分としての $\text{P}_2\text{O}_5$ 、及び網目修飾成分としての $\text{Li}_2\text{O}$ を使用することの不利をさけることができる。さらに、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 及び $\text{LiPO}_3$ は網目形成成分としても網目修飾成分としても用いることができ、網目構造(network)への酸素の単一のソースを与えることができる。本組成物はそれらを電解質として用いることを可能にする特定の導電率を有する。

【0015】

【発明の詳細な説明】ガラス質固体組成物はガラス状非結晶性固体である組成物である。本発明の組成物は25℃でガラス質の固体である。オルトリン酸リチウム $\text{Li}_3\text{PO}_4$ またはメタリン酸リチウム $\text{LiPO}_3$ は網目形成成分及び/または網目修飾成分として用いられる。それらは網目形成成分と網目修飾成分とを兼ねるものとして用いることもできるし、他の形成成分及び修飾成分と共に用いることもできる。これらの化合物はガラス網状構造に酸素を供給する。それらが酸素の唯一の供給源であることが好ましい。硫化リンを追加の網目形成成分として用いることができる。用いる $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 及び $\text{LiPO}_3$ の量は用いられる硫化リン及び追加の網目修飾成分の量によって変化し得る。

【0016】オルトリン酸リチウムは $\text{H}_3\text{PO}_4$ と $\text{LiOH}$ の反応によって容易に製造することができ、また商業上容易に入手し得る。メタリン酸リチウムは $\text{HPO}_3$ と $\text{LiOH}$ との反応によって容易に製造することができ、また商業上容易に入手し得る。硫化リン $\text{P}_2\text{S}_5$ はリンとイオウの反応によって製造され、また商業上容易に入手し得る。硫化リチウム $\text{Li}_2\text{S}$ を追加の網目修飾成分としてオルトリン酸リチウム及びメタリン酸リチウムと共に用いることができる。硫化リチウムは商業上容易に入手し得る。他の修飾成分、例えば酸化リチウムも

\*化合物を25℃に冷却する。網目形成成分及び/または網目修飾成分としてメタリン酸リチウムまたはオルトリン酸リチウムを用いる。さらに、本発明は式

※またはzは1.75(1-x+y)より大きい)に相当するガラス質組成物に関する。

【0014】別の面によると、本発明は式

10 同様に用いることができるが、硫化リチウムが好ましい。用いる硫化リチウムの量は用いる硫化リン、オルトリン酸リチウム及びメタリン酸リチウムの量に従って変化し得る。本発明で用いる網目ドバントはハロゲン化リチウム、すなわちヨウ化リチウム $\text{LiI}$ 、臭化リチウム $\text{LiBr}$ 、塩化リチウム $\text{LiCl}$ 及びフッ化リチウム $\text{LiF}$ である。ドバントは本組成物の導電率を高めるのに有効な量用いる。

【0017】本発明のガラス質固体組成物はガラス形成条件下に製造する。かかる条件はガラスもしくはガラス質組成物を製造するための既知の方法の条件である。かかる通常の方法の1つは前駆物質を溶融する方法である。例えば、網目形成成分、網目修飾成分及び網目ドバントの前駆物質を、粉末形態で、混合し、ついでこれを溶融して溶融組成物を生成させるに十分な温度に加熱して組成物を製造できる。ついで溶融組成物を冷却してガラスもしくはガラス質組成物を生成させる。具体的には、その雰囲気(atmosphere)が乾燥している(例えば10ppmより少ない水分しか含まない)不活性雰囲気(an inert atmosphere)の中で前駆物質をブレンドする。混合物をペレット化し、溶融温度に耐えることができ、一端が開放された管に入れる。開放端に栓をし、ペレット化したガラス前駆物質を含む管を不活性雰囲気箱から取り出し、真空にし、開放端を炎で溶融し、たたみ込ませる(collapse)ことにより密封する。ついで真空の密封管を混合物を溶融するに十分な温度に加熱する。一般に950℃以上の温度が十分である(Generally, above 950℃ is sufficient)。混合物をこの温度で15分加熱し、ついで温度を幾分低下させて約750℃にし、15分維持する。溶融固体電解質を含有する管を冷水中で急冷して約25℃にする。ガラス状固体電解質を含有するシリカ管をついで不活性雰囲気箱に戻し、壊して、固体電解質を回収し電気化学電池での使用に備える。このガラス質組成物塊(these bulk vitreous composition)は約 $0.75 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^2$ より大なる比導電率を示すことができる。

【0018】別の方法によると、ガラス質組成物をスパッターリングプロセス(sputtering process)によって製造することができる。この方法で

は目標物を、粉末化した前駆体の圧縮した混合物から製造する。これを真空に入れ、イオン化ガス、例えばアルゴンを用いてこのものからガラス質組成物のフィルムをスパッターする。スパッターしたフィルムガラス質組成\*



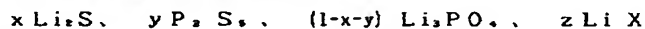
(式中、Aは $\text{Li}_3\text{PO}_4$ または $\text{LiPO}_3$ であり、Xはハロゲン、すなわちI、Br、ClもしくはFであり、xは0以上で0.68以下の実数であり、yは0.

15以上で0.33以下の実数であり、x+yは0より※

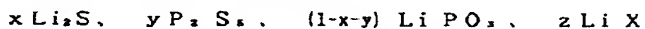
- a.  $0.66 \text{Li}_2\text{S}, 0.26 \text{P}_2\text{S}_6, 0.08 \text{Li}_3\text{PO}_4, 0.57 \text{Li X}.$   
 b.  $0.61 \text{Li}_2\text{S}, 0.31 \text{P}_2\text{S}_6, 0.08 \text{Li}_3\text{PO}_4, 0.62 \text{Li X}.$   
 c.  $0.67 \text{Li}_2\text{S}, 0.28 \text{P}_2\text{S}_6, 0.05 \text{Li}_3\text{PO}_4, 0.65 \text{Li X}.$   
 d.  $0.14 \text{Li}_2\text{S}, 0.23 \text{P}_2\text{S}_6, 0.63 \text{Li}_3\text{PO}_4, 0.96 \text{Li X}.$   
 e.  $0.25 \text{Li}_2\text{S}, 0.25 \text{P}_2\text{S}_6, 0.50 \text{Li}_3\text{PO}_4, 1.0 \text{Li X}.$   
 f.  $0 \text{Li}_2\text{S}, 0.20 \text{P}_2\text{S}_6, 0.8 \text{Li}_3\text{PO}_4, 1.2 \text{Li X}.$   
 g.  $0.61 \text{Li}_2\text{S}, 0.31 \text{P}_2\text{S}_6, 0.08 \text{LiPO}_3, 0.62 \text{Li X}.$   
 h.  $0.57 \text{Li}_2\text{S}, 0.29 \text{P}_2\text{S}_6, 0.14 \text{LiPO}_3, 0.57 \text{Li X}.$   
 i.  $0.65 \text{Li}_2\text{S}, 0.31 \text{P}_2\text{S}_6, 0.04 \text{LiPO}_3, 0.58 \text{Li X}.$   
 j.  $0.50 \text{Li}_2\text{S}, 0.17 \text{P}_2\text{S}_6, 0.33 \text{LiPO}_3, 0.58 \text{Li X}.$

(式中、Xはハロゲンであり、好ましくはIまたはBrである)に相当する前駆物質混合物から生産される。

【0020】他の好ましい組成物は以下の式を有し得る。これらの式は用いる前駆物質の量に呼応して記載されているが、この式は、用いた前駆物質の型や量に拘ら★



(式中、Xはハロゲンであり、xは0以上0.68以下の実数であり、yは0.15以上で0.33以下の実数であり、zは0.55以上で1.2以下の実数であり、及びそこにおいてyは $0.2x+0.2$ より小さいかま★30



(式中、Xはハロゲンであり、xは0以上0.68以下の実数であり、yは0.15以上0.33以下の実数であり、zは0.55以上1.2以下の実数であり、及びyは $x-0.33$ より小さいかまたはzは $1.75(1-x+y)$ より大きい)に相当する。

【0021】本発明のガラス質組成物は電気化学電池の電解質として有用である。かかる電池は活性アノード物質、活性カソード物質及び電解質より構成される。適当な活性アノード物質は、リチウム、銀、ナトリウム、カリウム及びルビジウムを包含する。これらの物質は合金としてまたは純粋金属として用いる。アノードは箔または粉末形態で用いることができる。好ましいアノードはリチウム金属及びリチウム合金である。適当な活性カソード物質は $\text{TiS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 、 $\text{MoS}_3$ 、 $\text{TiS}_2+\text{MoS}_3$ 、ハロゲンとの有機電荷移動錯体、及び $\text{MnO}_2$ を含有する。好ましくは $\text{TiS}_2$ を活性カソード物質として用いる。 $\text{TiS}_2$ はチタンスポンジと細碎イオウとを反応させることによって製造できる。 $\text{TiS}_2$ はまた、例えばデグッサ (Deguss 40

\*物は約 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}^2$ より大なる比導電率を示すことができる。

【0019】本発明のガラス質固体組成物は式



※大きく1より小さい実数であり、zは0.55以上で1.2以下の実数である)に相当する前駆物質混合物から生成させる。本発明の好ましいガラス質固体組成物は式

- a.  $0.08 \text{Li}_3\text{PO}_4, 0.57 \text{Li X}.$   
 b.  $0.08 \text{Li}_3\text{PO}_4, 0.62 \text{Li X}.$   
 c.  $0.05 \text{Li}_3\text{PO}_4, 0.65 \text{Li X}.$   
 d.  $0.63 \text{Li}_3\text{PO}_4, 0.96 \text{Li X}.$   
 e.  $0.50 \text{Li}_3\text{PO}_4, 1.0 \text{Li X}.$   
 f.  $0.8 \text{Li}_3\text{PO}_4, 1.2 \text{Li X}.$   
 g.  $0.08 \text{LiPO}_3, 0.62 \text{Li X}.$   
 h.  $0.14 \text{LiPO}_3, 0.57 \text{Li X}.$   
 i.  $0.04 \text{LiPO}_3, 0.58 \text{Li X}.$   
 j.  $0.33 \text{LiPO}_3, 0.58 \text{Li X}.$

★ず、得られるガラスもしくはガラス質組成物そのものにあてはまるものであることが銘記されるべきである。オルトリン酸リチウム $\text{Li}_3\text{PO}_4$ についてはこの組成物は式

☆たはzは $1.75(1-x+y)$ より大きい)に相当する。メタリン酸リチウム $\text{LiPO}_3$ についてはこの組成物は式

a) 社、フランクフルト、独から商業上入手できる。

【0022】本ガラス質組成物を塊りの形態(bulk form)で用いる電気化学電池については、カソードは活性カソード物質、導電剤、及び電解質として用いる少量の本ガラス質組成物よりなる。適当な導電剤は炭素、グラファイト、ニッケル等の金属の粉末を包含する。マイクロ電池についてはカソードは活性物質のみから構成されたスパッターされたフィルムであることが好ましい。

【0023】電解質としてガラス質固体組成物を用いるマイクロ電池の1つの好ましいタイプは $\text{TiS}_2$ カソード及びリチウム金属アノードを用いる。これらのマイクロ電池は厚さが100ミクロンより薄く、好ましくは75ミクロンより薄い。このようなマイクロ電池を製造するために金属フィルムをスパッターすることによって基体(substrate)に金属接点を付着させる。基体は電気絶縁性の固体支持物質である限りいずれのものでもよく、例えばガラス、プラスチック、樹脂が用いられる。導電性でスパッターし得るいずれの金属も用い得

る。好ましい例は白金及びクロムである。TiS<sub>2</sub>のフィルムを金属接点 (metallic contact) 上にスパッターする。ついで、TiS<sub>2</sub>フィルム及びクロム接点の部分を被覆するようにガラス質組成物を付着させる。このガラス質組成物は、粉末化した前駆物質、すなわち網目形成成分、網目修飾成分及びドバントの圧縮混合物よりなる目標物質 (target) を形成し、ついでFRマグネトロンスパッターリング源を用いてマスク (mask) を通してガラス質組成物の層を付着させることによって製造する。好ましくは、この電解質層上に保護層を付着させる (be deposited)。この保護層はリチウムアノードを電解質との反応から保護する。電解質とリチウムに対し比較的に非反応性でイオン伝導性であるいずれの物質も用い得る。好ま\*

0 Li<sub>2</sub>S、0.20 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、0.80 Li<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、1.2 LiI

に相当する前駆物質混合物から製造される。他の場合についていうと、電解質中にイオンが全くないことが好ましいこともある。マイクロ電池は2.5Vの開回路電圧を示し、少なくとも8マイクロアンペア/cm<sup>2</sup>の電流密度で1.8Vカットオフに約90%の放電効率 (discharge efficiency) を示す。このように、これらの電池はコンピューターチップ中の記憶バックアップ (memory backup) 等のマイクロデバイスにおいて、また医学、生物学及び環境工業において使用される溶存酸素センサー等のセンサーにおいて用いることができる。

#### 【0025】

【実施例】以下の実施例は本発明を説明するものであり、その範囲を限定するものではない。

#### 実施例1

網目修飾成分としてLi<sub>2</sub>S 0.66モル、網目形成成分としてP<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 0.26モル及びLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.08モル、及び網目ドバントとしてLiI 0.57モルを用いてガラス質組成物を製造する。各成分は粉末形態であり、混合し、溶融シリカ管中に真空中密封する。この混合物を950℃で15分、ついで750℃で15分加熱する。生じる溶融組成物を急冷して25℃にしてガラス質組成物を得る。この組成物は25℃の導電率が $5.9 \times 10^{-4}$  s/cmであり、活性化エネルギーが0.29 eVである。

#### 【0026】 実施例2

網目ドバントとしてLiIに代えてLiBr 0.57モルを用いる以外実施例1と同じ前駆物質を用い同じ方法に従ってガラス質組成物を製造する。この組成物は25℃での導電率が $2.4 \times 10^{-4}$  s/cmであり、活性化エネルギーが0.36 eVである。

#### 実施例3

網目修飾成分としてLi<sub>2</sub>S 0.61モル、網目形成成分としてP<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 0.31モル及びLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.08モル、及び網目ドバントとしてLiI 0.62

\*しい例はLiIまたは他の網目ドバント物質である。ついで保護層上に蒸着技術を用いてリチウム金属アノード層を付着させる。各成分は水分と反応するので、マイクロ電池は乾燥室内で作成するのが好ましい。水分は5 ppmより低いのが有利である。好ましくはマイクロ電池を大気から単離するためマイクロ電池を適当なカプセル材料 (encapsulant) 中に入れる (be encapsulated)。適当なカプセル材料の例は電気絶縁樹脂を包含する。好ましいカプセル材料は3M社から入手し得るフルオロポリマーであるFC-721である。

【0024】マイクロ電池に使用するのに好ましいガラス質組成物は低いイオン含有量を有する。1つの好ましい電解質組成物は式

モルを用いてガラス質組成物を製造する。各成分は粉末形態であり、混合して、溶融シリカ管中に真空中密封する。この混合物を950℃で15分、ついで750℃で15分加熱する。この溶融混合物を25℃に急冷する。得られるガラス質組成物は25℃での導電率が $5.6 \times 10^{-4}$  s/cmで活性化エネルギーが0.29 eVである。

#### 【0027】 実施例4

網目修飾成分としてLi<sub>2</sub>S 0.61モル、網目形成成分としてP<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 0.31モル及びLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.08モル、及び網目ドバントとしてLiI 0.62モルを用いてガラス質組成物を製造する。実施例3に記載した方法に従って組成物を製造する。得られる組成物は25℃での導電率が $3.3 \times 10^{-4}$  s/cmで活性化エネルギーが0.34 eVである。

#### 実施例5

網目修飾成分としてLi<sub>2</sub>S 0.57モル、網目形成成分としてP<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 0.29モル及びLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.14モル、及び網目ドバントとしてLiI 0.57モルを用いて実施例3に記載した方法に従ってガラス質組成物を製造する。この組成物は25℃での導電率 $2.3 \times 10^{-4}$  s/cmで活性化エネルギーが0.34 eVである。

#### 【0028】 実施例6

40 リチウム箔アノード、活性カソード物質としてのTiS<sub>2</sub>及び電解質としての実施例1のガラス質組成物を用いて電気化学電池を製造する。電池のサイズは外径0.787インチで高さ0.061インチである。TiS<sub>2</sub>約0.17gと実施例1のガラス質組成物約0.11gを混合してカソード配合物を製造する。カソードは外径約0.63インチで放電容量約40mAhである。電解質ディスクとして約0.1gのガラス質組成物を用いる。このディスクの直径は約0.64インチである。いくつかの電池を10Kオーム、15Kオーム及び30Kオームでカットオフ電圧1.4ボルトまで放電させる。

13

10 Kオームでの平均性能は11.1 mA h放電容量であり、このことは理論入力(input)の27.3%の効率であることを示している。ミッドライフ放電電圧(midlife discharge voltage) (MLV)は1.97ボルトである。15 Kオームでは平均性能は17.2 mA h放電容量であり、43%の効率を示す。MLVは1.94ボルトである。30 Kオームでは平均性能は34.4 mA h放電容量であり、85%の効率を示す。MLVは0.2ボルトである。

#### 【0029】実施例7

実施例6の電解質及びカソード配合物、及びLi箔アノードに代えてLi粉末アノードを用いて電気化学電池を製造する。いくつかの電池を7.5 Kオームでカットオフ電圧1.4ボルトまで放電させる。平均性能は28.3 mA h放電容量であり、理論入力の70.7%の効率を示す。MLVは1.94ボルトである。

#### 【0030】実施例8

Li箔アノード、TiS<sub>2</sub>活性カソード物質、及び電解質として実施例2の組成物を用いて電気化学電池を製造する。カソードはTiS<sub>2</sub>約0.17 gと実施例2の組成物約0.11 gの混合物である。電池サイズは実施例6におけると同じである。カソードは直径約0.64インチで容量約40 mA hである。電解質として実施例2の組成物約0.09 gを用いる。電解質ディスクは直径約0.64インチである。いくつかの電池を10 Kオーム、15 Kオーム及び30 Kオームでカットオフ電圧1.4ボルトまで放電させる。10 Kオームで、電池の平均性能は6.2 mA h放電容量であり、理論入力の15.5%の効率を示す。MLVは2.0ボルトである。15 Kオームで平均性能は10.5 mA h放電容量であり、26.2%の効率を示す。MLVは1.96ボルトである。30 Kオームでは平均性能は25.6 mA h放電容量であり、64%の効率を示す。MLVは1.94ボルトである。

#### 【0031】実施例9

実施例8と同様なカソード配合物及び電解質を用いて電気化学電池を製造する。アノードはLi粉末である。電池を15 Kオームでカットオフ電圧1.4ボルトまで放電する。平均性能は69%の効率を表す27.3 mA h放電容量である。MLVは1.96ボルトである。

#### 実施例10

Li箔アノード、TiS<sub>2</sub>活性カソード物質及び電解質として実施例4の組成物を用いて電気化学電池を製造する。カソード配合物はTiS<sub>2</sub>約0.16 gと実施例4の電解質組成物約0.14 gである。カソードは直径約0.63インチで容量約40 mA hである。固体電解質ディスクとして実施例4の組成物約0.1 gを用いる。このディスクの直径は約0.64インチである。電池を30 Kオームでカットオフ電圧1.4ボルトまで放電する。平均性能は84%の効率を示す33.6 mA hの放

14

電容量である。MLVは2.05ボルトである。

#### 【0032】実施例11

Li箔アノード、TiS<sub>2</sub>活性カソード物質、及び電解質として実施例5の組成物を用いて電気化学電池を製造する。TiS<sub>2</sub>約0.18 g及び実施例5の電気化学電池約0.12 gからカソード配合物を製造する。カソードは直径約0.63インチで容量約44 mA hである。実施例5の組成物約0.11 gを固体電解質として用いる。電解質ディスクは直径約0.64インチである。電池を30 Kオームでカットオフ電圧1.4ボルトまで放電する。テストした3つの電池の平均性能は理論入力の61%の効率を示す27 mA h放電容量である。MLVは1.87ボルトである。

#### 【0033】実施例12

適当なマスクを通して種々の層を付着させることによりマイクロ電池を製造する。MRC903スパッターリング系を用いてスパッターした層を付着させる。マイクロ電池は水分が5 ppmより少ない乾燥不活性雰囲気(Ar雰囲気)下に構築する。まず、DCマグネトロンスパッターリング源を用いマスクを通して基体上にクロム目標物(target)からスパッターリングによってクロム層を付着させる。RFマグネトロンスパッターリング源を用いてクロム層及び基体上にマスクを通してTiS<sub>2</sub>目標物をスパッターする。TiS<sub>2</sub>スパッターしたフィルムのg/cm<sup>2</sup>である。P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 0.20モル、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0.8モル及びLiI 1.2モルの圧縮混合物の目標物を形成することによりガラス質電解質組成物を製造する。網目形成成分及び網目修飾成分を兼ねるものとしてLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を用いる。RFマグネトロンスパッターリング源を用いて目標物をスパッターすることによりTiS<sub>2</sub>カソード上にガラス質固体電解質層を付着させる。電解質層上にLiIのフィルムを蒸着しこれを完全に被覆する。このフィルムは保護層を形成する。最後に、LiI層の一部の上と別個のクロム接点の上にリチウム金属アノード層を真空蒸着する。リチウムアノードは厚さ1~2ミクロンである。電池全体の厚さは約10ミクロンである。この電池は開回路電圧2.5 Vであり、8マイクロアンペア/cm<sup>2</sup>で放電した場合、1.8 Vカットオフまで5時間より長い間90%より大なる放電効率を示す。複合インピーダンス分光分析法(complex impedance spectroscopy)によって測定した電池の内部抵抗は約750オームである。

【0034】この電池を溶存酸素センサーに取り付ける。銀/塩化銀対向電極を作るために、センサーは塩化物化したシルクスクリーニングした銀電極(achlorided silk screened silver electrode)によって取り囲まれたシルクスクリーニングした金作用電極(a silk screened gold working elect



rode) よりなる。マキシム・インテグレートッド・プロダクツ (Maxim Integrated Products) からの MAX663 電圧調整器チップ (voltage regulator chip) を電池と組合せて用いてセンサー電極に正確な電圧 (correct voltage) を供給し、かつ調整する。センサーは電池から7~8マイクロアンペア供給を受け、溶液中の酸素濃度に1~14ppmに亘って直線応答を示す。

【0035】

【発明の効果】本発明のガラス質固体組成物においては網目形成成分のソースとしてオルトリン酸リチウム  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、及びメタリン酸リチウム  $\text{LiPO}_3$ 、及び任意的な網目修飾成分を用いることにより、従来の組成物で用いられていた網目形成成分としての  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、及び網目修飾成分としての  $\text{Li}_2\text{O}$  を使用することの不利益（強い吸湿性）をさけることができる。さらに、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、及び  $\text{LiPO}_3$  は網目形成成分としての  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、及び  $\text{LiPO}_3$  は網目形成成分としても網目修飾成分としても用いることができ、網目構造への酸素の単一のソースを与えることができる。本組成物はそれらを小型電池やマイクロ電池の固体

状電解質として用いることを可能にする特定の導電率を有する。

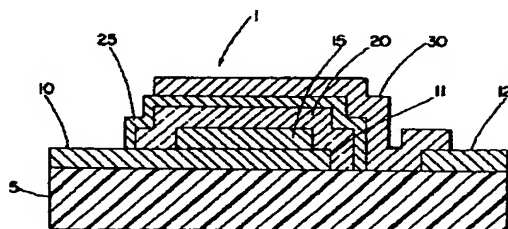
【図面の簡単な説明】

【図1】好ましいマイクロ電池1を示す。マイクロ電池1はクロム接点10及び12を取り付けた基体5を含む。 $\text{TiS}_2$  カソード15はクロム接点10と接触している。ガラス質固体電解質20は  $\text{TiS}_2$  カソード15を完全に被覆し、かつクロム接点10の端11を被覆する。 $\text{LiI}$  保護層25はガラス質固体電解質20を完全に被覆する。 $\text{Li}$  アノード層30は保護層25を部分的に被覆し、かつクロム接点12と接触してマイクロ電池1を完成させる。

【符号の説明】

1	マイクロ電池
5	基体
10, 12	クロム接点
11	クロム接点の端
15	$\text{TiS}_2$ カソード
20	ガラス質固体電解質
25	$\text{LiI}$ 保護層
30	$\text{Li}$ アノード層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ステイブン デイ ジョーンズ  
アメリカ合衆国オハイオ州 44039 ノー  
ス リツジビル パーチ ストリート  
5482

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-231346

(43)Date of publication of application : 20.08.1992

---

(51)Int.Cl.

C03C 3/23

C03C 3/16

H01M 6/18

---

(21)Application number : 03-219413

(71)Applicant : EVEREADY BATTERY CO INC

(22)Date of filing : 23.05.1991

(72)Inventor : AKRIDGE JAMES R  
JONES STEVEN D

---

(30)Priority

Priority number : 90 584553    Priority date : 18.09.1990    Priority country : US

---

**(54) VITREOUS COMPOSITION BASED ON LITHIUMPHOSPHATE ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$  AND  $\text{LiPO}_3$ ) AS NETWORK FORMING COMPONENT AND NETWORK MODIFYING COMPONENT**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a vitreous solid composition useful as the solid state electrolyte of a small-sized cell and a microcell obtained from the easily handleable precursor of small hygroscopicity.

CONSTITUTION: This composition of a vitreous solid at 25° C containing  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  or  $\text{LiPO}_3$  as a network forming component and/or a network modifying component, the precursor mixture, the manufacture of the composition from the reixture and an electro-chemical cell using the composition as the solid state electrolyte are provided.

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**